

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001)

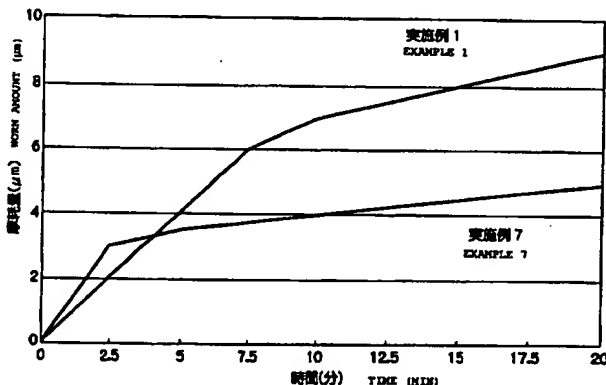
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/04373 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 4/00 (TOMIKAWA, Takashi) [JP/JP]. 山田豊和 (YAMADA, Toyokazu) [JP/JP]; 〒471-8502 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04533
- (22) 国際出願日: 2000 年 7 月 7 日 (07.07.2000) (74) 代理人: 弁理士 村井卓雄 (MURAI, Takuo); 〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目26番11号 浜田ビル3階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): BR, CN, KR, US.
- (30) 優先権データ:  
特願平11/196072 1999 年 7 月 9 日 (09.07.1999) JP  
特願平11/196491 1999 年 7 月 9 日 (09.07.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大豊工業株式会社 (TAIHO KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒471-8502 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 Aichi (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富川貴志
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SPRAYED COPPER-ALUMINUM COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 溶射銅-アルミニウム複合材料及びその製造方法



(57) Abstract: A copper-aluminum composite material which comprises copper or a first copper alloy (for example, a Cu-Pb alloy) comprising at least one phase having not experienced melting and aluminum or an aluminum alloy (for example, a Al-Si alloy) comprising at least one phase having experienced melting is produced by using thermal spraying. The composite material exhibits properties of a copper alloy and an aluminum alloy, and is excellent in the resistance to wear and seizure.

(57) 要約:

銅合金とアルミニウム合金の性質が発現し、耐摩耗性及び耐焼付性に優れた複合材料を提供する。溶射により、少なくとも未溶解相を含んでなる銅もしくは第1の銅合金（例えばCu-Pb合金）、及び少なくとも溶解相を含んでなるアルミニウムもしくは第1のアルミニウム合金（例えばAl-Si合金）から構成される銅-アルミニウム複合材料を調製する。

WO 01/04373 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001)

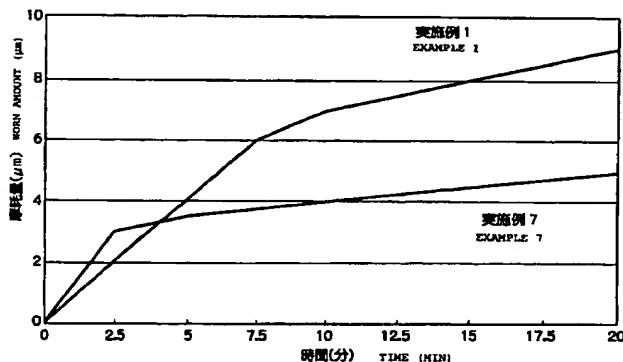
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/04373 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 4/00 (TOMIKAWA, Takashi) [JP/JP]. 山田豊和 (YAMADA, Toyokazu) [JP/JP]; 〒471-8502 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04533
- (22) 国際出願日: 2000 年 7 月 7 日 (07.07.2000) (74) 代理人: 弁理士 村井卓雄 (MURAI, Takuo); 〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目26番11号 浜田ビル3階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): BR, CN, KR, US.
- (30) 優先権データ:  
特願平11/196072 1999 年 7 月 9 日 (09.07.1999) JP  
特願平11/196491 1999 年 7 月 9 日 (09.07.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大豊工業株式会社 (TAIHO KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒471-8502 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 Aichi (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 富川貴志

(54) Title: SPRAYED COPPER-ALUMINUM COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 溶射銅-アルミニウム複合材料及びその製造方法



(57) Abstract: A copper-aluminum composite material which comprises copper or a first copper alloy (for example, a Cu-Pb alloy) comprising at least one phase having not experienced melting and aluminum or an aluminum alloy (for example, a Al-Si alloy) comprising at least one phase having experienced melting is produced by using thermal spraying. The composite material exhibits properties of a copper alloy and an aluminum alloy, and is excellent in the resistance to wear and seizure.

(57) 要約:

銅合金とアルミニウム合金の性質が発現し、耐摩耗性及び耐焼付性に優れた複合材料を提供する。溶射により、少なくとも未溶解相を含んでなる銅もしくは第 1 の銅合金 (例えば Cu-Pb 合金)、及び少なくとも溶解相を含んでなるアルミニウムもしくは第 1 のアルミニウム合金 (例えば Al-Si 合金) から構成される銅-アルミニウム複合材料を調製する。

WO 01/04373 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 明細書

## 溶射銅－アルミニウム複合材料及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、溶射銅－アルミニウム複合材料及びその製造方法に関するものである。本発明が関連する技術分野は、複合材料、溶射技術、アルミニウム合金摺動材料及び銅合金摺動材料などである。

10

## 背景技術

金属系複合材料としては主に金属とセラミックスの複合材料が研究されており、その製造方法は銅粉と $Al_2O_3$ 粉などの混合粉をプレス成形後焼結する方法（特許第2854916号）、セラミックカーボンにAl合金溶湯を含浸する方法（特許第2846635号）などがある。

15

金属と金属の複合組織を有する摺動層としてはクラッド材がある。

溶射技術に関しては、日本金属学会報「まてりあ」Vol. 33（1994）No. 3、P268～275「溶射技術の最近における進歩」と題する解説があり、金属－セラミック系複合材料の製造方法が説明されている。同じく、トライボロジストVol. 41（1996）、No. 11、第19～24頁にも溶射技術の解説がある。

20

25 本発明で意味する銅－アルミニウム複合材料に属するものとしては、アルミニウム合金基材中にホワイトメタル並みの硬度を有する軟質層を分散させたすべり軸受を開示する特開平9-122955号がある。この複合材料の製造方法は、裏金付き

のアルミニウム合金材からなる平板を提供する第1工程と、平板の前面にS n, P bもしくはホワイトメタルの軟質材料を厚さ50~100 $\mu$ mで密着する第2工程と、軟質材料を密着した上記平板に局所的にレーザー光を照射することにより軟質材料をアルミニウム合金の内部に溶け込ませて軟質合金層を形成する第3工程と、同平板をそれぞれ半円筒に湾曲する第4工程と、上記レーザー溶射面をそれぞれ機械加工仕上げしたのち軟質材料を研削してその内部にアルミニウム合金と軟質合金層との複合層を露出させる第5工程からなる。

- 5 耐摩耗性や耐焼付性などの性質が要求されるアルミニウム合金系摺動材料としては従来以下のものが知られている。

(イ) 共晶S iもしくは初晶S iによる耐摩耗性を利用したA l-S i系溶製合金(アルジル合金)。この合金ではS i含有量は一般に3~18%であり、鍛造や鋳造などにより素材形状に加工される。

(ロ) アルミニウム合金圧延板を加工しかつ熱処理する過程においてS i粒子、F e粒子などの硬質粒子を塊状化したアルミニウム合金(本出願人のドイツ特許第3249133号)。この合金では塊状S iなどが相手軸をなじませることにより優れた耐焼付性などを達成している。

(ハ) A l-S n系合金に少量のC rを添加することにより、S n相の粗大化を防止し耐疲労性を高めたアルミニウム合金(本出願人の米国特許4153756号)。

(ニ) 急凝固粉末を使用した粉末冶金合金(例えば特許掲載公報第2535789号)。この公報では15~30重量%のS iを含有するアルミニウム合金溶湯を急凝固させた粉末をホットプレスし、次に熱間押出することにより耐摩耗性、機械的強度、軽量性、低熱膨張率などの特性が優れた摺動材料を

製造している。

前掲（イ）～（ハ）の合金はS i含有量が20%を超えると  
5 鑄造が困難になり、鍛造などの加工はさらに困難になる。したがって、これらの合金の耐摩耗性はS i量により制約されている。

前掲（二）の合金は多量のS iを含有することができるが、  
ホットプレスや熱間押出などの成形方法を採用する必要がある  
10 のので、例えば、内燃機関のメインベアリング用半割メタル（通称「メタル」）などへの適用は事実上不可能である。

銅合金のうち特に摺動合金としてはP bを添加して耐凝着性  
と耐焼付性を良好にしたC u－P b系が多用されている。銅合  
金15 は耐摩耗性が優れていないために、例えば本出願人の米国特許第5, 326, 384号で提案されているようにF e<sub>2</sub>Pなどの硬質物を添加して焼結を行うことが知られているが、硬質物の添加によりなじみ性などは劣化することは避けられない。

銅合金の摺動材料を溶射する技術は本出願人などの国際公開  
公報W O 9 5 / 2 5 2 2 4で公知であり、この公報でも銅－硬  
質物系複合材料が開示されている。この公報において、溶射技  
術によりC u－P b合金の一部の組織、特にP b組織を溶融さ  
20 せないことによりP b相を粗大化させず、もって摺動特性を向上することが提案されたことは言うものの、銅溶射合金を硬化させ耐摩耗性を向上させることは困難である。すなわち、銅合金の硬化は主として圧延、引拔などの加工合金については析出硬化を利用して広く行われているが、基本的には鑄造合金である  
25 溶射合金を組成の工夫により硬化させることは限界がある。

従来、溶射技術により金属－セラミック系複合材料を製造することは行われていたが金属－金属系複合材料、例えばC u－P b合金とA l－S i合金複合材料を製造することは行われて

いない。この二種類の合金が溶射により完全に融合すると、非常にもろいCu-Si合金も生成し、実用可能な材料が得られないが、本発明者らは溶射条件を工夫することにより銅-アルミニウム複合材料を得ることに成功した。

5

#### 発明の開示

したがって、本発明は耐摩耗性及び耐焼付性に優れた銅-アルミニウム複合材料及びその製造方法することを目的とする。

すなわち、本発明の第一は、少なくとも未溶解相を有する銅もしくは第1の銅合金、及び少なくとも溶解相を有するアルミニウムもしくは第1のアルミニウム合金を含んでなる溶射銅-アルミニウム複合材料を提供する。銅又は銅合金（この段落では「銅合金」と総称する）とアルミニウム又はアルミニウム合金（この段落では「アルミニウム合金」と総称する）の複合材料とするためには、これら合金の一部が溶解してバインダーの役割をすることが必要である。別の観点からは、例えば、Cu-Pb合金中のPb、Al-Si合金中のSiは他方の合金の基質の特性を阻害して、有用な複合材料にはならないので、銅合金とアルミニウム合金の完全溶解を避ける必要がある。本発明においては、少なくともアルミニウム合金が溶解していれば、複合材料を形成するためのバインダー効果は実現される。すなわち、銅とアルミニウムは本来相性がよい物質であり結合に適するからである。

本発明の第二は、銅又は銅合金粉末とアルミニウム又はアルミニウム合金粉末を、これら粉末の一部が溶解し、残部が溶解しないように溶射することを特徴とする。



## 発明の実施形態

### (イ) 溶射複合材料

本発明に係る複合材料を銅合金とアルミニウム合金を複合する実施形態について説明する。この複合材料は溶射法より得ることができる。溶射の一般的傾向として（イ）銅合金粉末とアルミニウム合金粉末の平均粒径が等しい場合はアルミニウム合金粉末が溶解し、（ロ）アルミニウム合金粉末の平均粒径が銅合金粉末より非常に大きい場合は前者に加え後者も溶解する。このような傾向を利用することによって、アルミニウム合金粉末の少なくとも一部が溶解し、残部粉末が固体の性質を実質的に維持した銅－アルミニウム複合材料を製造することができる。アルミニウム合金は耐摩耗性が銅合金より優れており、さらにアルミニウム合金は鑄造状態で耐摩耗性が優れた合金が多数あるから、これを銅合金と全面的には合金化はさせずに複合化することにより、複合材料全体の耐摩耗性を銅合金より向上することができる。これらを考慮すると、銅合金とアルミニウム合金の割合は、重量割合で前者が75～30%、残部後者であることが好ましい。本発明において「溶解相」とは当該銅－アルミニウム複合材料の溶射中に溶解した組織である。すなわち、ほとんどの製造プロセスを辿ると金属材料は溶解を経ているが、特に溶射中に溶解・凝固した状態であることである。

### (ロ) 銅合金及びアルミニウム合金の一般説明

本発明において、銅合金及びアルミニウム合金とは溶射することができるすべての合金を包含する。但し、次の事項を考慮することが好ましい。金属の調質状態を鑄造状態と圧延、引拔などの加工状態に大別すると、溶射合金は前者の鑄造状態に属するので、青銅、鉛青銅、リン青銅などの鑄造銅合金が本発明の好ましい対象になる。一方、電子機器に使用される伸銅

品は加工状態の合金であるので、溶射は可能であるが本来の性能を発揮することはできない。同様に展伸用アルミニウム合金は本発明から除かれ、耐摩耗性が優れた Al-Si 系鑄造合金などの鑄造アルミニウム合金が本発明の好ましい対象となる。

- 5 又、本第 1 の銅合金及び第 1 のアルミニウム合金は、それぞれ、溶射により部分的に他方の成分を混入し、融合した第 2 の銅合金及び第 2 のアルミニウム合金も包含する。すなわち、本発明の複合材料は銅合金及びアルミニウム合金が全面的に融合した状態は除外しているが、部分的に、好ましくは 90 面積%  
10 以下融合してもよい。したがって、係る実施態様の複合材料は溶射された銅合金、溶射されたアルミニウム合金及び溶射により生成した銅-アルミニウム合金からなる。以下の説明では、特に断らない限り、銅合金及びアルミニウム合金とは、それぞれ、第 2 の銅合金及び第 2 のアルミニウム合金を含まない合金である。  
15

#### (ハ) 銅合金

- 本発明において、銅合金は重量百分率で、40%以下の Pb、30%以下の Sn、0.5%以下の P、15%以下の Al、10%以下の Ag、5%以下の Mn、5%以下の Cr、20%以下  
20 下の Ni 及び 30%以下の Zn からなる群から選択された 1 種又は 2 種以上を総量で 0.5%以上、好ましくは 1%以上でかつ 50%以下含有することができる。

- 鉛はドライ条件における摺動特性を向上する上で最も好ましい元素である。しかし鉛の含有量が 40%を超えると銅合金の  
25 強度が低下するので、上限を 40%とすることが必要である。好ましい鉛含有量は 30%以下、より好ましくは 1~15%である。

鉛以外の添加元素は主として銅に固溶してその耐摩耗性と耐

焼付性を高めるものである。このなかで A g は潤滑油が少ない条件で顕著に摺動特性を高める。添加量に関しては、S n は 10 % 以上、M n は 1 % 以上で析出して析出物が耐摩耗性を高める。S n が 30 % を超え、P が 0.5 % を超え、A g が 15 % を超え、M n が 5 % を超え、C r が 5 % を超え、N i が 20 % を超え、Z n が 30 % を超えると、銅本来の熱伝導性、鉄もしくはアルミニウム系相手材料との良好な摺動特性、特に耐摩耗性、耐焼付性が失われる。したがってこれらの元素は上記上限量を超えないようにする必要がある。好ましい含有量は S n : 0.1 ~ 20 %、P : 0.2 ~ 0.5 % 以下、A g : 0.1 ~ 8 %、M n : 0.5 ~ 4 %、C r : 0.5 ~ 3 %、N i : 0.5 ~ 15 %、Z n : 5 ~ 25 % であり、さらに好ましくは S n : 0.1 ~ 15 %、A g : 0.2 ~ 5 %、M n : 0.5 ~ 3 %、C r : 1 ~ 2 %、N i : 1 ~ 10 %、Z n : 10 ~ 20 % である。又上記の理由より添加元素の総量は 0.5 ~ 50 % の範囲とするべきである。

これらの添加元素を含む第 1 の銅合金（但し、第 2 の銅合金は除く）はこれらの元素を固溶した C u 結晶（すなわち C u 固溶体）からなるか、あるいは C u 結晶（C u 固溶体を含む）とその他の相とからなるものとする。その他の相とは晶出相、析出相、分解相などであり、これらの相は金属、金属間化合物、C u<sub>3</sub>P などのその他の化合物などである。すなわち、第 1 の銅合金（但し、第 2 の銅合金を除く）がこれらの化合物などからのみなると、銅本来の摺動特性が発揮されないから、上述のように C u 結晶を必須の構成成分とすることが好ましい。但し、第 2 の銅合金は化合物などのみから構成されてもよい。

## （二）アルミニウム合金

本発明においてアルミニウム合金は重量百分率で 12 ~ 6

0%のSiを含有するものを使用することができる。Si含有量が12%未満では耐摩耗性と耐焼付性向上の効果が少なく、60%を超えると強度低下が著しく、耐摩耗性の低下を招く。好ましいSi含有量は15~50%である。Si粒子の寸法が50 $\mu$ mを超えるとSi粒子の脱落が起こり易くなる。好ましい寸法は1~40 $\mu$ mである。

次に、Al-Si-Sn系合金は従来Al-Sn合金が使用されていたメタル、ブッシュなどの耐摩耗・耐焼付部品としての優れた耐摩耗性と耐焼付性をもつ材料である。Snは潤滑性やなじみ性を付与する成分であり、均一にアルミニウムマトリックス中に分散している。又、Snは相手軸に優先的に付着して、相手軸に凝着したAlと軸受のAlとが同種材料どうしで摺動するのを妨げて、耐焼付性を高める。Sn含有量が0.1%未満では潤滑性などの向上の効果が少なく、30%を超えると合金の強度が低下する。好ましいSn含有量は5~25%である。Sn粒子の極近傍に存在して、Sn粒子の粗大化を妨げることにより耐疲労性を向上していると考えられる。

アルミニウム合金は次の任意元素を含有することができる。

Cu: Cuがアルミニウムマトリックスに過飽和に固溶してその強度を高めることによって、アルミニウムの凝着摩耗や、Si粒子が脱落することによる摩耗を抑える。さらにCuはSnの一部とSn-Cu金属間化合物を生成して耐摩耗性を高める。しかしながら、Cuの含有量が7.0%を超えると合金が硬化し過ぎるために摺動部材として不適當になる。好ましいCu含有量は0.5~5%である。

Mg: MgはSiの一部と化合してMg-Si金属間化合物を生成して耐摩耗性を高める。しかしながらMgの含有量が5.0%を超えると、粗大なMg相が生成して摺動特性が劣化する。

Mn : Mn はアルミニウムマトリックスに過飽和に固溶してその強度を高めることによってCuと同様の効果をもたらす。しかしながら、Mnの含有量が1.5%を超えると合金が硬化し過ぎるために摺動部材として不適当になる。好ましいMn含有量は0.1～1%である。

Fe : Fe はアルミニウムマトリックスに過飽和に固溶してその強度を高めることによってCuと同様の効果をもたらす。しかしながら、Feの含有量が1.5%を超えると合金が硬化し過ぎるために摺動部材として不適当になる。好ましいFe含有量は1%以下である。

Cr : Cr はSnなどの軟質相の粗大化を防止する効果をもたらす。しかしながら、Crの含有量が5%を超えると合金が硬化し過ぎるために摺動部材として不適当になる。好ましいCr含有量は0.1～3%である。

Ni : Ni はアルミニウムマトリックスに過飽和に固溶してその強度を高めることによってCuと同様の効果をもたらす。しかしながら、Niの含有量が8%を超えると合金が硬化し過ぎるために摺動部材として不適当になる。好ましいNi含有量は5%以下である。

これらの添加元素を含む第1のアルミニウム合金（但し、第2のアルミニウム合金は除く）はこれらの元素を固溶したAl結晶（すなわちAl固溶体）からなるか、あるいはAl結晶（Al固溶体を含む）とその他の相とからなるものとする。その他の相とは晶出相、析出相、分解相などであり、これらの相は金属、金属間化合物、その他の化合物などである。すなわち、第1のアルミニウム合金（但し第2のアルミニウム合金は除く）がこれらの化合物などからのみなると、アルミニウム合金のバインダー作用が発揮されないから、上述のようにCu結晶を必

須の構成成分とすることが好ましい。但し、第2のアルミニウム合金は化合物などのみから構成されてもよい。

(ホ) 複合材料全体の組成

Cu-Pb系合金とAl-Si系合金の組合わせ

- 5 本発明における好ましい複合成分の組合せは、銅合金が耐焼付性に優れたPb含有合金であり、かつアルミニウム合金は耐摩耗性に優れたSi含有合金である。より具体的には、重量百分率で40%以下のPbを含有する銅合金と、12～60% Si-A1合金の組合せである。かかる複合材料の全体の組成は、  
10 重量百分率で、Cu：8～82%、Al：5～50%、Pb：32%以下、Si：5～50%であることが好ましい（請求項15）。

Cu-Pb系合金とAl-Si-Sn系合金の組合わせ

- かかる複合材料の全体の組成は、重量百分率で、Cu：8～  
15 82%、Al：5～50%、Pb：32%以下、Si：5～50%、Sn：21%であることが好ましい（請求項17）。

Cu-Pb系合金とAl-Si-X系合金の組合わせ

- この組合わせではアルミニウム合金はX成分（Cu，Mg，Mn，Fe，Cr及び/又はNi）を含有する。この銅-アルミニウム複合材料の全体の組成は、重量百分率で、Cu：8～  
20 50%、Al：15～50%、Pb：32%以下、Si：5～50%、Mn：1.2%以下、Cr：5%以下、Ni：4%以下、Mg：4.0%以下及びFe：1.2%以下、であることが好ましい。なお、X成分の他にSnが含有される場合は、  
25 その含有量は24%以下であることが好ましい（請求項19）。

Cu-Pb-X系合金とAl-Si系合金の組合わせ

この組合わせでは銅合金はX成分（Sn，P，Al，Ag，Mn，Cr，Ni及び/又はZn）を含有する。これらを複合し

た複合材料全体の組成は、重量百分率で、Cu : 8 ~ 82 % ,  
Al : 5 ~ 50 % , Pb : 32 % 以下、Si : 5 ~ 50 % , Sn : 24 % 以下、P : 0.4 % 以下、Ag : 8 % 以下、Mn : 4 % 以下、Cr : 4 % 以下、Ni : 16 % 以下、Zn : 24 %  
5 以下であることが好ましい（請求項16）。

Cu-Pb-X系合金と Al-Si-Sn系合金の組合わせ

これらを複合した複合材料全体の組成は、重量百分率で、Cu : 8 ~ 50 % , Al : 15 ~ 50 % , Pb : 32 % 以下、Si : 5 ~ 50 % , Sn : 30 % 以下、P : 0.4 % 以下、Ag : 8 %  
10 以下、Mn : 4 % 以下、Cr : 4 % 以下、Ni : 16 % 以下、Zn : 24 % 以下であることが好ましい（請求項20）。

Cu-Pb-X系合金と Al-Si-X系合金の組合わせ

これらを複合した複合材料全体の組成は、重量百分率で、Cu : 8 ~ 50 % , Al : 15 ~ 50 % , Pb : 32 % 以下、Si : 5 ~ 50 % , Sn : 24 % 以下、P : 0.4 % 以下、Ag : 8 %  
15 以下、Mn : 5 % 以下、Cr : 8 % 以下、Ni : 20 % 以下、Zn : 24 % 以下、Mg : 4.0 % 以下、Fe : 1 % 以下であることが好ましい（請求項21）。なお、X成分の他にSnが含まれる場合は、その含有量は30 % 以下であることが好ましい（請求項22）。  
20

（へ）溶射金属組織

本発明の銅-アルミニウム複合材料の組織の特徴を説明する前に、溶射層金属組織の一般的特徴点を述べるが、これはアトマイズなどの粉末が熔融、凝固した組織である。一つの形態では、溶射フレーム中で熔融し生じた液滴が、基板表面に衝突して変形され、層断面で見ると、層状、片状もしくは平板状部分が、層平面で見ると小円盤、鱗状片などが積み重なっている。  
25 さらに別の形態では、アトマイズなどの粉末はガスによりフレ

ーム内へ圧送されるときは、1個1個がばらまかれた孤立粒子の形態を保っており、一部は合体するが、そのままの形態で溶融すると考えられる。溶融液滴は基材に衝突して凝固するが、溶射層の厚みを薄くして冷却を速くすると1個又は数個の液滴が、他の多数の液滴と融合などにより合体せずに、独立粒子として凝固する。このように比較的小さい液滴が押しつぶされ、全体として多数の微細層状片が積み重なって、溶射層が作られる。

又、他の形態では液滴が合体し大きな層になって凝固する。

#### 10 (ト) 溶射複合組織

本発明においては、銅合金粉末が少なくとも溶射中に溶解しないで溶射層に含まれており、アルミニウム合金の溶解相と銅合金粉末の未溶解相の混合組織が形成されている。この組織を構成する銅合金粉末の未溶解相は、銅合金粉の組織が溶射炎中でも消失せずに溶射層に残っているものである。したがって溶解相とは前項(ヘ)で説明したような形態をもつ通常の溶射溶解組織、すなわち溶射中に溶解した組織であり、未溶解相とは溶射中に溶解しない組織である。未溶解相は前項(ヘ)で述べたような形態の一部を、以下例示するように、欠如している。

20 あるいは未溶解相は溶解相とは以下例示するような点で光学顕微鏡で区別することができる。

① 溶解相は合体し溶融し、未溶解相は合体しない。

② 溶解相は衝突による変形が大きく、未溶解相は衝突による変形が小さい。

25 ③ Cu-Pbなどの合金の場合は、二次相を構成するPbに着目すると溶解相と未溶解相を区別することができることがある。

④ 溶射層のAl合金相が同じような形態のパターン



から構成されるために、上記①～③による判別が困難なこともある。この場合、結晶粒界の判別が不可能であり、一見して連続相状に見え、かつ二次相も一様な形態をもつ場合は、溶解組織であると判定できる。

5           ⑤     溶射層のA l合金相が、同じ形態の粒子からなる場合はアトマイズ粉、粉碎粉、電解粉などの公知の粉末形態と対比し、これらに該当する場合は未溶解組織であると判断できる。

10           ⑥     銅合金粉末とアルミニウム合金粉末の一部が融合し、その後アルミニウム基地からC u系二次相が分散する。これは本発明で言う第2のアルミニウム合金の溶解相である。なお、この二次相は他の組織から簡単に識別される。

15           ⑦     一部の銅合金粉末が熔融し、アルミニウム合金を取り込み、その後銅基地からA l系二次相が析出分散する場合は、係る組織は第2の銅合金の溶解相である。又、取り込まれたアルミニウムが固溶状態に留まっている場合も、第2の銅合金の溶解相である。銅合金には未溶解組織が存在することがあるが、その場合、銅合金の溶解組織を未溶解組織から区別することは容易である。

20           本発明においては、銅合金とアルミニウム合金の割合は、重量割合で前者が75～30%、残部後者であることが好ましい。

25           本発明の銅-アルミニウム複合材料の主要組織は、(イ)銅合金溶解組織、(ロ)銅合金未溶解組織、(ハ)アルミニウム合金溶解組織及び(ニ)アルミニウム合金未溶解組織の2種以上の組合せ(但し(イ)、(ハ)のみの組合せ及び(ロ)、(ニ)のみの組合せは除く)からなる。

          本発明においては、粉末の一部が溶射中に溶解しないで溶射層に残存し、溶解組織と粉末の未溶解組織の混合組織が形成されている。この特長をまず、C u-P b系合金につき説明し、

A l - S i 合金については後述する。

この組織を構成する鉛青銅粉の未溶解組織は、鉛青銅粉の急冷組織が溶射炎中でも消失せずに溶射層に残っているものである。この組織は、鉛を主成分とする相が微粒状に分散するかあるいは銅の粒界に層状に分布しているものである。この組織は1種の鑄造組織であるが、(a) 主たる冷却方向が粒子の周囲から内側に向かう方向であること、(b) 通常のインゴット鑄造あるいは連続鑄造よりは急冷組織であることに特長がある。

本発明において、銅合金とアルミニウム合金が完全に融合すると、例えばA l 合金中のS i がC u と融体を作り凝固する際に粗大な金属間化合物を生成し、実用性がないC u - A l - P b - S i 合金が作られるために、上記組織の(イ)及び(ハ)のみからなる組合せは除外する。すなわち、銅合金溶解組織(イ)とアルミニウム合金溶解組織(ハ)が生成する条件において、未溶解粉末が共存しないと熔融銅合金と熔融アルミニウム合金がほぼ完全に融合するから、組織(イ)及び(ハ)のみが存在するような溶射方法を避ける必要がある。組織(イ)及び(ハ)に(ロ)及び/又は(ニ)が存在すると、銅/アルミニウム合金の融合は妨げられる。さらに組織(イ)の銅合金未溶解組織と(ニ)のアルミニウム合金未溶解組織の界面や、アルミニウム合金溶解組織(ハ)と未溶解の銅合金組織(ロ)の界面では両合金が低融点物質を生成して融合が起こるが、その程度は軽微である。したがって、本発明においては、このような界面組織は主要組織に含めず、熔融粉末の組織状態で主要組織を(イ)、(ロ)、(ハ)及び(ニ)に分別する。

上述のところから、本発明における銅-アルミニウム複合材料の組織の組合せは、

A. (イ) + (ニ)

B. (イ) + (ロ) + (二)

C. (ロ) + (ハ)

D. (ロ) + (ハ) + (二)

E. (イ) + (ロ) + (ハ)

5 F. (イ) + (ロ) + (ハ) + (二)

G. (イ) + (ハ) + (二) である。

未溶解 Cu 合金組織をもつ複合材料 (B, C, D, E, F) はアトマイズ粉末中の微細 Pb 相が、溶射層中に残存して摺動特性向上に寄与する。溶解 Cu-Pb 合金粉末 (A, B, E, 10 F, G) は、Cu と Pb が熔融・凝固する際に Pb 相が粗大化し、熔融 Cu と Al-Si 合金粉末の間で起こる反応により Al-Si 合金組織をもつ複合材料が結合される。この際にこの粉末の表面が熔融されることが多い (F, G)。溶解 Al 合金組織をもつ複合材料 (C, D, E, F, G) は、溶射層中において、従来の溶製合金の初晶 Si や圧延合金の Si 粒子で見られるような、一方向の明らかに長い方向性があるような粒子形状ではなく、どの方向でもほとんど同じ寸法の球状、塊状、多角形、その他これらに分類されない不定形形状である粒状 Si が分散している。さらに、従来の溶製合金では判然としている初晶 Si と共晶 Si の区別は本発明の場合にはつけ難い。又、熔融 20 Al-Si 合金粉末と Cu-Pb 合金粉末との間で起こる反応により、後者の粉末が結合される。

#### (チ) 複合材料の特性

これらの組織をもつ銅-アルミニウム複合材料の構成各合金相の特性を Cu-Pb 合金及び Al-Si 合金の例について説明する。 25

(a) 未溶解銅合金は、アトマイズなどの銅合金粉末中の微細 Pb 相が、溶射層中に残存して摺動特性向上に寄与する。さ

らに（溶解しあるいは溶解しない）アルミニウム合金の成分、すなわち A l , S i などが銅合金に溶解すると銅本来の凝着し難い性質を弱めることもあるが、未溶解銅合金はこれを阻止することができる。

- 5        ( b ) 溶解 C u - P b 合金は、C u と P b が溶融・凝固する際に P b 相が粗大化し、溶融 C u 、 P b と A l - S i 合金粉末の間で起こる反応により A l - S i 合金粉末が結合される。この際にこの粉末の表面が溶融されることが多い。

- 10        ( c ) 溶解 A l 合金は、溶射層中において、従来の溶製合金の初晶 S i や圧延合金の S i 粒子で見られるような、一方向の明らかに長い方向性があるような粒子形状ではなく、どの方向でもほとんど同じ寸法の球状、塊状、多角形、その他これらに分類されない不定形形状である粒状 S i が分散している。さらに、従来の溶製合金では判然としている初晶 S i と共晶 S i の
- 15        区別は本発明の場合はつけにくい。このような S i 組織のために耐摩耗性の向上が大きい。又、溶融 A l - S i 合金粉末と固体 C u - P b 合金粉末との間で起こる反応により、後者の粉末が結合される。

- 20        一般に硬質材料と軟質材料を複合した材料の硬さはこれらの中間になるが、本発明の複合材料では、銅合金とアルミニウム合金の反応相が生成することがあるために、両者よりも硬さの平均値が高くなる。

#### (リ) 溶射法

- 25        続いて、溶射による複合摺動層の形成法を具体的に説明する。本発明においては、前掲トライボロジストの第 20 頁、図 2 に掲載されている各種溶射法を採用することができるが、中でも高速ガス火炎溶射法 (HVOF, High velocity oxyfuel) を好ましく採用することができる。この方法は同第 20 頁右側欄第 4 ~

1 3 行に記載された「... 高速ガス火焰溶射法 (HVOF, High  
Velocity Oxyfuel) で、この方法は燃焼がガン内部 (燃焼室) で  
 行われ、酸素 (0.4 ~ 0.6 MPa)、燃料ガス (0.4 ~ 0.  
 6 MPa) とともに高圧になっており、ガスジェットの速度が非常  
 5 に速く、その粒子速度も爆発溶射に匹敵する。この HVOF の  
 系列に入る各種溶射法が開発され、ダイヤモンドジェット、ト  
 ップガン、連続爆発システムなどがある。」との特長を有してい  
 るので、特徴がある Si 及び Sn 粒子形態が得られると考えら  
 れる。溶射された Al は急冷凝固により硬化しているために、  
 10 Si 粒子の保持力が高い特長を有し、このために Si 粒脱落に  
 よる摩耗を抑えることができる

溶射粉末としては Cu-Pb 合金、Al-Si 合金、Al-Si-Sn 合金などのアトマイズ粉末を使用することができる。

溶射条件としては、酸素圧力 0.45 ~ 1.10 MPa、燃  
 15 料圧力 0.45 ~ 0.76 MPa、溶射距離 50 ~ 250 mm  
 が好ましい。溶射層の厚さは 10 ~ 500  $\mu$ m が好ましい。

続いて前掲 A ~ G の各種複合材料を作るための方法として平  
 均粉末粒径調整法を示す。一つの平均値の周りに正規分布を示  
 す粒度をもつ銅合金粉末と同様のアルミニウム合金粉末を混合  
 20 する例を表 1 に示し、さらに銅合金及びアルミニウム合金一方  
 又は両者が正規分布粒度をもつ粗粒及び微粒の混合例を表 2 に  
 示す。

表 1

複合材料	Cu-Pb 合金粉末 ( $\mu$ m)	Al-Si 合金粉末 ( $\mu$ m)
A	30	150
C	50	100
D	75	50

表 2

複合材料	C u - P b 合金粉末 ( $\mu$ m)		A l - S i 合金粉末 ( $\mu$ m)	
	粗粒	微粉	粗粒	微粉
B	7 5	3 0	1 5 0	—
E	7 5	3 0	—	5 0
F	7 5	3 0	1 5 0	5 0
G	—	3 0	1 5 0	5 0

表 2 における微粉 C u - P b と粗粉 A l - S i の組合わせを選択すると銅合金の溶解量を多くすることができる。

(リ) その他の発明の実施形態

- 5 溶射層を形成する基板としては、鉄、銅、アルミニウムなどの各種金属基板を使用することができる。基板の形状は、板状、円盤状、管状など任意である。基板の表面はショットブラストなどにより、好ましくは  $R_z 10 \sim 60 \mu\text{m}$  の表面粗さに粗面化しておく、膜の密着強度が高くなる。
- 10 溶射層には熱処理を施して硬さを調整することができる。なお、この際一部の組織が溶解してもよい。

- 上記した銅-アルミニウム複合材料、重量百分率で、30%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは1~10%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 、  
 15  $\text{TiN}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、ならびに鉄-リン化合物、鉄-リン化合物、鉄-ホウ素化合物、鉄-窒素化合物からなる群から選択された1種又は2種以上の化合物を耐摩耗性向上成分として添加することができる。これらの成分の添加量が30%を超えると、潤滑性、なじみ性が不良となり、その結果焼付が起こり易  
 20 くなる。

さらに又、本発明においては、複合材料全体が重量百分率で30%以下の黒鉛を含有することができる。黒鉛は潤滑性を向上させ、摺動層の割れを防止する添加剤である。黒鉛の含有量

が 30 % を超えると、溶射層の強度が低下し好ましくない。なお好ましい黒鉛の含有量は 1.5 ~ 15 % である。

さらに又、本発明においては、重量百分率で 3 % 以下の黒鉛を含有する青銅を溶射することができる。黒鉛は潤滑性を向上させ、斜板摺動層の割れを防止する添加剤である。黒鉛の含有量が 3 % を超えると、青銅の強度が低下し好ましくない。なお好ましい黒鉛の含有量は 0.15 ~ 1.5 % である。

本発明においては、溶射層の密着性を高めるために、溶射層と基材の間に、銅、ニッケル、アルミニウム、銅ニッケル系合金、ニッケルアルミ系合金、銅アルミ系合金、銅スズ系合金、ニッケル自溶合金及びコバルト自溶合金からなる群より選択された 1 種又は 2 種以上の材料からなる中間層をめっき、スパッタリング、溶射等の方法により形成することが好ましい。これらの材料はいずれも、それらの表面が粗なことが必要であるが、青銅と合金化し易いために、溶射の際に（未）溶解層と強固に結合して溶射層と裏金との接合強度を高める。なお好ましい中間層の厚みは 5 ~ 100  $\mu$ m である。銅-スズ合金としては Cu-Sn-P 系合金を使用することができる。この合金は湯流れが良くかつ酸化され難いので、溶射により中間層とすると優れた性能が得られる。

上記した溶射表面層を、Pb、Pb 合金、Sn 又は Sn 合金めっきなどの軟質金属層で被覆すると、これらは急速に摩耗して良好ななじみ面を作るために、その後の摩耗が起こり難くなる。軟質金属層は、例えば主として Pb と Sn からなるめっき層である。

さらに、上記した溶射表面層を MoS<sub>2</sub> もしくは黒鉛あるいは MoS<sub>2</sub> と黒鉛の混合物を含み、これらを樹脂バインダー結合した皮膜で被覆することもできる。これらの被覆層の厚さは 1 ~

50  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

以上の（イ）～（リ）の説明—但し、Si, Pbなどの添加元素は除く—は合金でない純銅—純アルミニウム複合材料にも適用される。

5

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明実施例3における溶射複合材料の表面組織をエッチングしないで観察した顕微鏡写真である。

10 第2図は本発明実施例3における溶射複合材料の表面組織をエッチングして観察した顕微鏡写真である。

第3図は本発明実施例3における溶射複合材料の断面組織をエッチングしないで観察した顕微鏡写真である。

第4図は本発明実施例3における溶射複合材料の断面組織をエッチングして観察した顕微鏡写真である。

15 第5図は本発明実施例7の摩擦試験の結果を示すグラフである。

以下、実施例により本発明の方法をより詳しく説明する。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 20 実施例1

60重量%のCu—10重量%Pb—10重量%Sn合金アトマイズ粉末（平均粒径30  $\mu\text{m}$ ）と40重量%のアルミニウム合金アトマイズ粉末（但し、A2024アルミニウム合金に40重量%Siを添加した合金のアトマイズ粉、平均粒径10  
25 0  $\mu\text{m}$ ）を混合し、市販の純アルミニウム圧延板にスチールグリッド（寸法0.7 mm）によるショットブラストを施し、表面を粗さRz45  $\mu\text{m}$ に粗面化した基材に厚さ250  $\mu\text{m}$ に溶射した。溶射には、HVOF型溶射機（スルザーメテコ社製 DJ）を使用



し、下記条件で溶射を行った。

酸素圧力：1.03 MPa, 150 psi

燃料圧力：0.69 MPa, 100 psi

溶射距離：180 mm

5 溶射厚さ：250  $\mu$ m

この溶射層の硬さはHv 260～300であった。又、全体の組成は、重量百分率で36% Cu, 31% Al, 3% Pb, 2% Si, 4% Sn, 残部不純物であった。

10 実施例1及び比較例1の溶射合金を次の方法で耐摩耗性試験に供した。

#### 耐摩耗性試験方法

直径が8 mmの鋼球（SUJ2）を1 kgfの荷重で試験片の溶射層に押付け、0.5 mm/秒の速度でかつドライ条件で摺動させた。

15 試験の結果は表3に示す。

#### 実施例2

実施例1の銅合金アトマイズ粉に代えて、Cu-24重量% Pb-4重量% Sn合金アトマイズ粉末を使用した他は実施例1と同様に溶射を行った。なお、実施例1と同様の耐摩耗性試験の結果を表3に示す。この溶射層の硬さはHv 220～280であった。又、全体の組成は、重量百分率で36% Cu, 32% Al, 7% Pb, 23% Si, 2% Snであった。

#### 実施例3

25 75重量%のCu-10重量% Pb-4重量% Sn合金アトマイズ粉末（平均粒径60  $\mu$ m）と25重量%のアルミニウム合金アトマイズ粉末（但し、A2024アルミニウム合金に40重量% Siを添加した合金のアトマイズ粉、平均粒径100  $\mu$ m）を混合し、市販の純アルミニウムを実施例1と同様な条

件で溶射した。溶射層の表面をエッチングしないで観察した顕微鏡組織を第1図に、グラード液（塩化第二鉄5g、塩酸100cc、水100cc）で5秒間エッチングした表面組織は第2図に示し、又断面をエッチングしないで観察した顕微鏡組織を第3図に、グラード液でエッチングした断面組織は第4図に示す。すなわち、銅合金粉末は形態から判断してアトマイズ粉末の形態を残している塊状部分と、これが消失して溶射時に溶解したアルミニウム合金と一緒に晶出した部分がある。一方アルミニウム合金相は銅合金相を網状もしくは片状に晶出させる基地となっているので、アルミニウム合金はほぼ完全に溶解し、一部は溶解した銅と反応し、Cu-Al化合物（すなわち第2の銅合金）として晶出したものと判断される。この溶射層の硬さはHv200～260であった。又、全体の組成は、重量百分率で45%Cu, 27%Al, 6%Pb, 16%Si, 6%Snであった。

#### 実施例4

実施例3の銅粉に代えてCu-24重量%Pb-4重量%Sn合金アトマイズ粉末（平均粒径60 $\mu$ m）を使用した他は実施例3と同じ条件で溶射を行った。なお、実施例1と同様の耐摩耗性試験の結果を表3に示す。この溶射層の平均硬さはHv90～260であった。又、全体の組成は、重量百分率で42%Cu, 26%Al, 13%Pb, 17%Si, 2%Snであった。

#### 25 実施例5

実施例3の平均粒径60 $\mu$ mの銅合金アトマイズ粉末に代えて平均粒径30 $\mu$ mの銅合金アトマイズ粉、及びA2024アルミニウム合金に20重量%Siを添加した合金のアトマイズ

粉を使用した他は実施例 3 と同じ条件で溶射を行った。なお、  
実施例 1 と同様の耐摩耗性試験の結果を表 3 に示す。この溶射  
層の平均硬さは  $H_v 220 \sim 260$  であった。又、全体の組成  
は、重量百分率で 57% Cu, 26% Al, 5% Pb, 5% Si,  
5 6% Sn であった。

#### 実施例 6

実施例 5 の銅粉(すなわち、Cu-10 重量% Pb-10 重  
量% Sn 合金アトマイズ粉末)に代えて Cu-24 重量% Pb-  
10% Sn 合金アトマイズ粉末(平均粒径  $30 \mu m$ )を使用し  
10 た他は実施例 3 と同じ条件で溶射を行った。なお、実施例 1 と  
同様の耐摩耗性試験の結果を表 3 に示す。この溶射層の硬さは  
 $H_v 190 \sim 240$  であった。又、全体の組成は、重量百分率  
で 50% Cu, 32% Al, 9% Pb, 7% Si, 2% Sn で  
あった。

#### 15 比較例 1

実施例 1 の銅合金粉末のみを実施例 1 と同様な方法で溶射し  
た。なお、実施例 1 と同様の耐摩耗性試験の結果を表 3 に示す。  
この溶射層の硬さは  $H_v 180 \sim 210$  であった。

#### 比較例 2

20 実施例 1 のアルミニウム合金のみを実施例 1 と同様な方法で  
溶射した。なお実施例 1 と同様の耐摩耗性試験効果を表 3 に示  
す。この溶射層の硬さは  $H_v 210 \sim 230$  であった。

#### 実施例 7

25 実施例 1 の溶射層の上に厚さが  $5 \mu m$  の 90% Pb-10%  
Sn めっき層を形成した。この溶射層及び実施例 1 の溶射層を  
次の方法により摩耗試験に供した。試験の結果を第 5 図に示す。  
これらの実施例の結果を比較することにより、Pb-Sn めっ  
き層は摩耗量の増加速度を低減することが分かる。

表 3

	摩耗量 ( $\mu$ m )
実施例 1	9 . 0
実施例 2	6 . 0
実施例 3	1 7 . 0
実施例 4	1 5 . 0
実施例 5	5 . 0
実施例 6	6 . 0
実施例 7	5 . 0
比較例 1	4 0
比較例 2	9 5

## 産業上の利用可能性

- 以上説明したように、本発明は溶射により銅－アルミニウム
- 5 複合材料を製造する方法を提供するものであるから、基板に混合粉末を適用するという単一プロセスで所望の材料を得ることができる。又、この複合材料は銅合金とアルミニウム合金は本質的に融合しておらず、微細に混合しているから、これら合金の特性を活用することが期待される。又、係る複合材料はコン
- 10 プレッサ－の摺動部材の摺動層などとして成膜することができる。

## 請求の範囲

1. 少なくとも未溶解相を含んでなる銅もしくは第1の銅合金及び少なくとも溶解相を含んでなるアルミニウムもしくは第1のアルミニウム合金を含んでなることを特徴とする溶射銅

5 ーアルミニウム複合材料。

2. 前記第1の銅合金が、前記アルミニウムもしくは第1のアルミニウム合金の成分が、溶射により混入して生成した第2の銅合金を含む請求の範囲第1項記載の溶射銅ーアルミニウム複合材料。

10 3. 前記第1のアルミニウム合金が、前記銅もしくは第1の銅合金の成分が、溶射により混入して生成した第2のアルミニウム合金を含む請求の範囲第1項又は2項記載の溶射銅ーアルミニウム複合材料。

4. 主要組織が、銅もしくは第1の銅合金未溶解相及びアルミニウムもしくは第2のアルミニウム合金溶解相からなることを特徴とする請求の範囲第1から3項までの何れか1項記載の溶射銅ーアルミニウム複合材料。

15

5. さらに前記溶射表面層が銅もしくは第1の銅合金溶解相及びアルミニウムもしくは第1のアルミニウム合金未溶解相の少なくとも一方を含む請求の範囲第4項記載の溶射銅ーアルミニウム複合材料。

20

6. 前記第1の銅合金がPbを含有し、かつ前記第1のアルミニウム合金がSiを含有する請求の範囲第1から5項までの何れか1項記載の溶射銅ーアルミニウム複合材料。

25 7. 前記第1の銅合金がPbを40重量%以下含有し、さらに前記第1のアルミニウム合金がSiを12～60重量%含有することを特徴とする請求の範囲第6項記載の溶射銅ーアルミニウム複合材料。

8. 前記第1の銅合金が30重量%以下のS<sub>n</sub>、0.5重量%以下のP、15重量%以下のAl、10重量%以下のAg、5重量%以下のMn、5重量%以下のCr、20重量%以下のNi及び30重量%以下のZnからなる群から選択された1種又は2種以上を、0.5～50重量%の範囲でさらに含有することを特徴とする請求の範囲第7項記載の溶射銅—アルミニウム複合材料。

9. 前記第1のアルミニウム合金が、30重量%以下のS<sub>n</sub>をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第7項記載の溶射銅—アルミニウム複合材料。

10. 前記第1のアルミニウム合金が、7.0重量%以下のCu、5.0重量%以下のMg、1.5重量%以下のMn、1.5重量%以下のFe、8重量%以下のCr、及び8.0重量%以下のNiからなる群の少なくとも1種の元素をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第7項記載の溶射銅—アルミニウム複合材料。

11. 前記第1のアルミニウム合金が、30重量%以下のS<sub>n</sub>をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第10項記載の溶射銅—アルミニウム複合材料。

12. 前記第1のアルミニウム合金が、30重量%以下のS<sub>n</sub>をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第8項記載の溶射銅—アルミニウム複合材料。

13. 前記第1のアルミニウム合金が、7.0重量%以下のCu、5.0重量%以下のMg、1.5重量%以下のMn、1.5重量%以下のFe、8重量%以下のCr、及び8.0重量%以下のNiからなる群の少なくとも1種の元素をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第8項記載の溶射銅—アルミニウム複合材料。

14. 前記第1のアルミニウム合金が、30重量%以下のSnをさらに含有することを特徴とする請求の範囲第13項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

15. 全体の組成が、Cu：8～82重量%、Al：5～50重量%、Pb：32重量%以下、Si：5～50重量%であることを特徴とする請求の範囲第7項の溶射銅－アルミニウム複合材料。

16. 全体の組成が、Cu：8～82重量%、Al：5～50重量%、Pb：32重量%以下、Si：5～50重量%、Sn：24重量%以下、P：0.4重量%以下、Ag：8重量%以下、Mn：4重量%以下、Cr：4重量%以下、Ni：16重量%以下、及びZn：24重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第8項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

17. 全体の組成が、Cu：8～82重量%、Al：5～50重量%、Pb：32重量%以下、Si：5～50重量%、Sn：21重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第9項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

18. 全体の組成が、Al：15～50重量%、Cu：8～50重量%、Pb：32重量%以下、Si：5～50重量%、Mn：1.2重量%以下、Cr：5重量%以下、Ni：4重量%以下、Mg：4.0重量%以下及びFe：1.2重量%であることを特徴とする請求の範囲第10項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

19. 全体の組成が、Al：15～50重量%、Cu：8～50重量%、Pb：32重量%以下、Si：5～50重量%、Sn：24重量%以下、Mn：1.2重量%以下、Cr：5重量%以下、Ni：4重量%以下、Mg：4.0重量%以下及びFe：1.2重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第

1 1 項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

2 0 . 全体の組成が、A l : 1 5 ～ 5 0 重量% , C u : 8  
～ 5 0 重量% , P b : 3 2 重量% 以下、S i : 5 ～ 5 0 重量% ,  
S n : 3 0 % 重量以下、P : 0 . 4 % 重量以下、A g : 8 重量%  
5 以下、M n : 4 重量% 以下、C r : 4 重量% 以下、N i : 1 6  
重量% 以下、及び Z n : 2 4 重量% 以下であることを特徴とする  
請求の範囲第 1 2 項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

2 1 . 全体の組成が、A l : 1 5 ～ 5 0 重量% , C u : 8  
～ 5 0 重量% , P b : 3 2 重量% 以下、S i : 5 ～ 5 0 重量% ,  
10 S n : 2 4 % 重量以下、P : 0 . 4 % 重量以下、A g : 8 重量%  
以下、M n : 5 重量% 以下、C r : 8 重量% 以下、N i : 2 0  
重量% 以下、Z n : 2 4 重量% 以下、M g : 4 . 0 重量% 以下、  
及び F e : 1 重量% 以下であることを特徴とする請求の範囲第  
1 3 項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

15 2 2 . 全体の組成が、A l : 1 5 ～ 5 0 重量% , C u : 8  
～ 5 0 重量% , P b : 3 2 重量% 以下、S i : 5 ～ 5 0 重量% ,  
S n : 3 0 % 重量以下、P : 0 . 4 % 重量以下、A g : 8 重量%  
以下、M n : 5 重量% 以下、C r : 8 重量% 以下、N i : 2 0  
重量% 以下、Z n : 2 4 重量% 以下、M g : 4 . 0 重量% 以下、  
20 及び F e : 1 重量% 以下であることを特徴とする請求の範囲第  
1 4 項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

2 3 . 前記第 1 の銅合金（但し第 2 の銅合金を除く）の少  
なくとも一部が C u 結晶からなり、かつ前記第 1 のアルミニウ  
ム合金（但し第 2 のアルミニウム合金は除く）の少なくとも一  
25 部が A l 結晶からなる請求の範囲第 1 から 2 2 項までの何れか  
1 項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

2 4 . さらに 3 0 重量% 以下の黒鉛粒子を含むことを特徴  
とする請求の範囲第 6 項から 2 3 項までの何れか 1 項記載の溶



射銅－アルミニウム複合材料。

25. さらに30重量%以下の $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SiC$ 、 $ZrO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $BN$ 、 $AlN$ 、 $TiN$ 、 $TiC$ 、 $B_4C$ 、ならびに鉄－リン、鉄－ホウ素、鉄－窒素の鉄系化合物からなる群から選択された1種又は2種以上を含むことを特徴とする請求の範囲第1項から24項までの何れか1項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

26. 基板上に積層された請求の範囲第1から25項までの何れか1項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料を軟質金属層で被覆したことを特徴とする溶射銅－アルミニウム複合材料。

27. 前記軟質金属層が $Pb$ 、 $Pb$ 合金、 $Sn$ 又は $Sn$ 合金めっきである請求の範囲第26項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

28. 前記軟質金属層が主として $Pb$ と $Sn$ からなるめっき層である請求の範囲第26項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

29. 前記溶射表面層を $MoS_2$ もしくは黒鉛あるいは $MoS_2$ と黒鉛の混合物を含む皮膜で被覆したことを特徴とする請求の範囲第1項から25項までの何れか1項記載の溶射銅－アルミニウム複合材料。

30. 銅又は銅合金粉末とアルミニウム又はアルミニウム合金粉末を、これら粉末の一部が溶解し、残部が溶解しないように、溶射することを特徴とする銅－アルミニウム複合材料の製造方法。

31. 銅－アルミニウム複合材料の主要組織が（イ）銅又は銅合金溶解組織、（ロ）銅又は銅合金未溶解組織、（ハ）アルミニウム又はアルミニウム合金溶解組織及び（ニ）アルミニウム又はアルミニウム合金未溶解組織の1種以上の組合せ（但し

(イ)、(ハ)のみの組合せ及び(ロ)、(ニ)のみの組合せは除く)からなることを特徴とする請求の範囲第30項記載の銅－アルミニウム複合材料の製造方法。

5 32. 前記銅合金がCu－Pb系合金でありかつ前記アルミニウム合金がAl－Si系合金である請求の範囲第30又は31項記載の銅－アルミニウム複合材料の製造方法。

33. さらに30重量%以下の黒鉛粉末を溶射することを特徴とする請求の範囲第30項から32項までの何れか1項記載の銅－アルミニウム複合材料の製造方法。

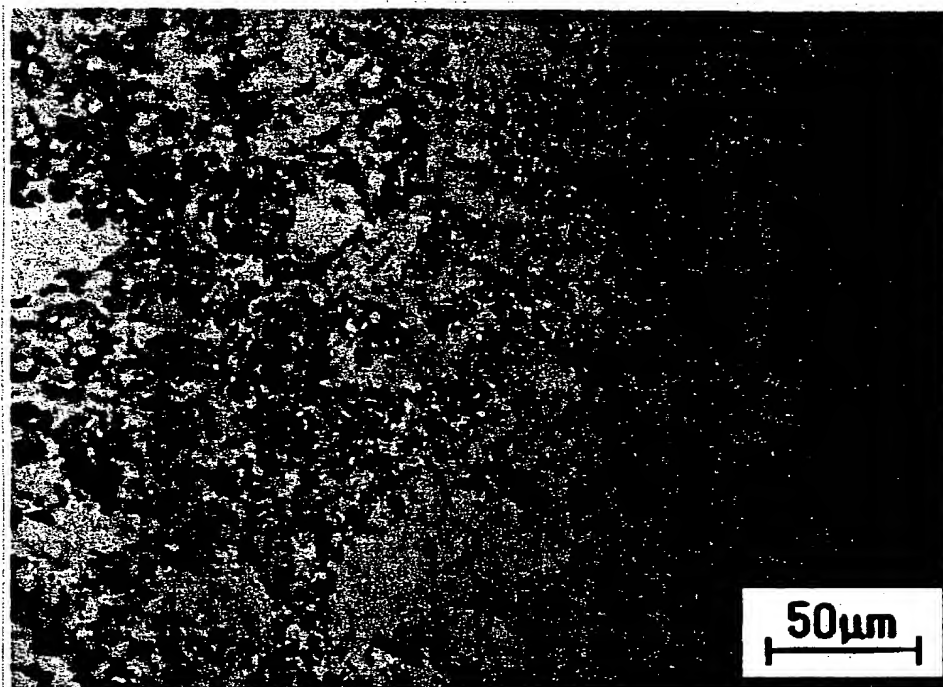
10 34. さらに30重量%以下の $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SiC$ 、 $ZrO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $BN$ 、 $AlN$ 、 $TiN$ 、 $TiC$ 、 $B_4C$ 、ならびに鉄－リン、鉄－ホウ素、鉄－窒素の鉄系化合物からなる群から選択された1種又は2種以上を溶射することを特徴とする請求の範囲第30項から33項までの何れか1項記載の銅－  
15 アルミニウム複合材料の製造方法。

35. 粗面化した金属基板上に溶射を行う請求の範囲第30から34項までの何れか1項記載の銅－アルミニウム複合材料の製造方法。

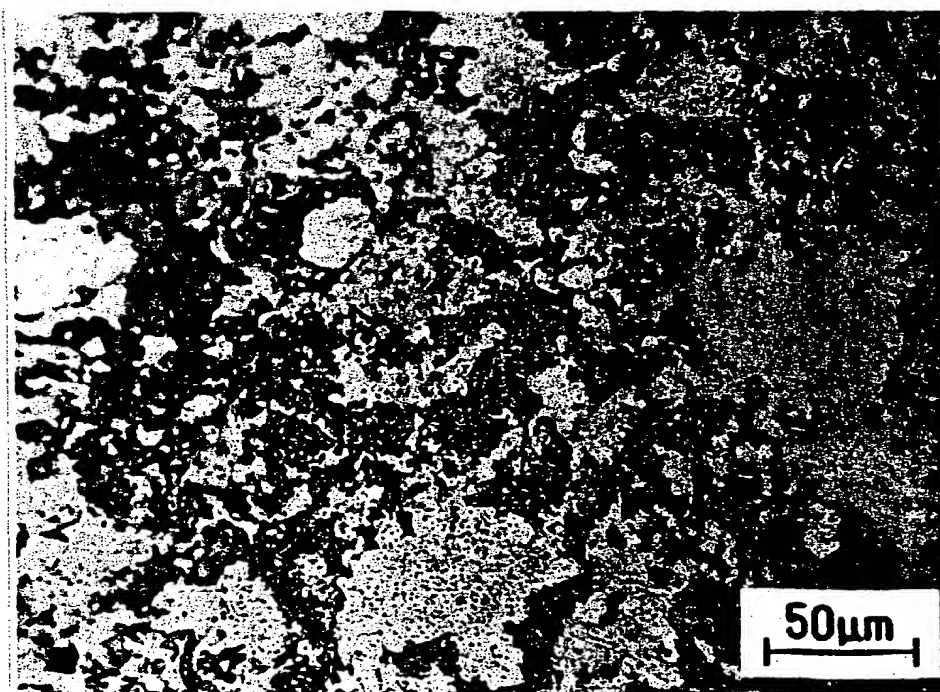
20 36. 溶射後溶射層の熱処理を行う請求の範囲第30から34項までのいずれか1項記載の銅－アルミニウム複合材料の製造方法。

1/3

第 1 図



第 2 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

第 3 図

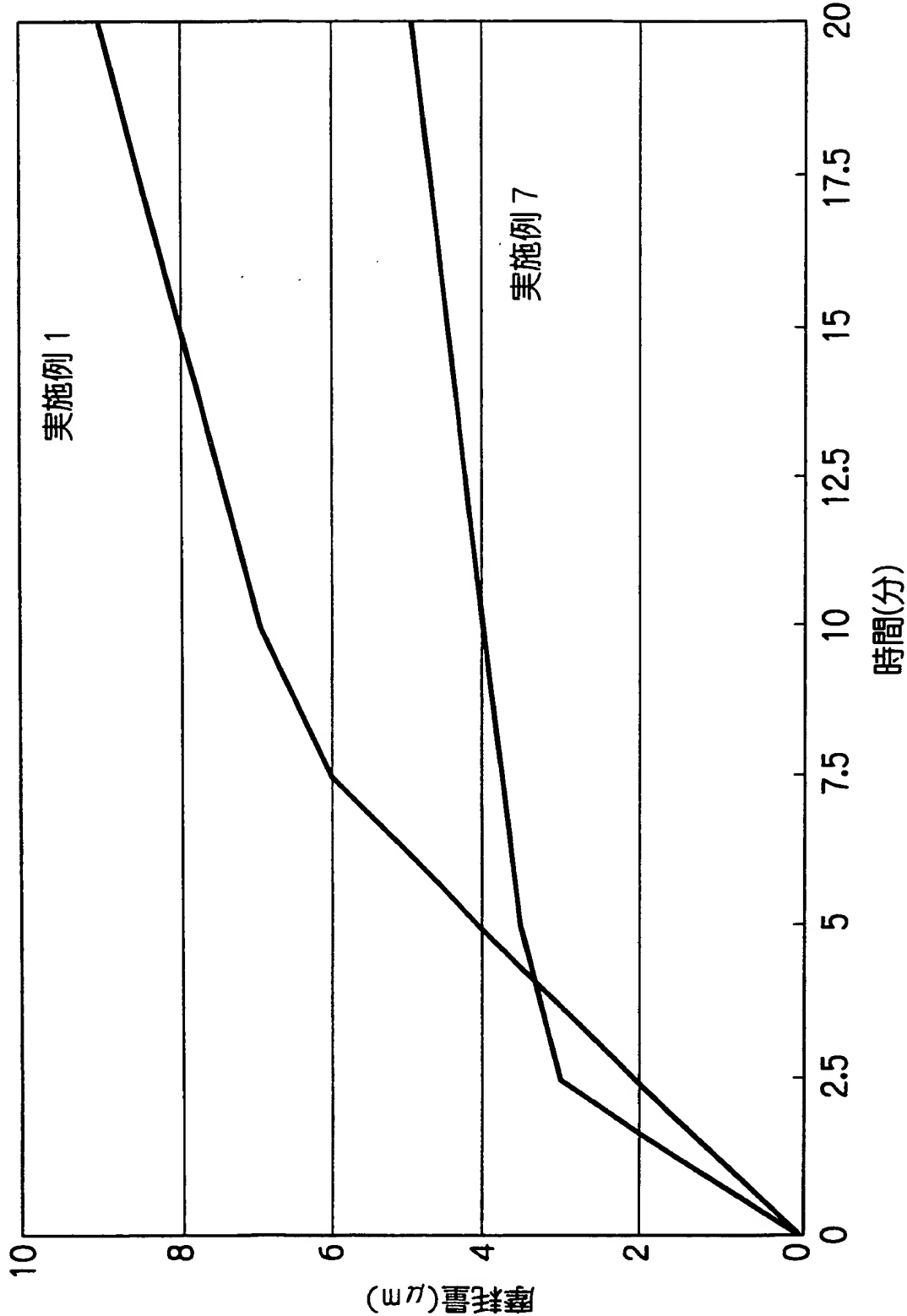


第 4 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

第 5 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C 4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C 4/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-269897, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 27 September, 1994 (27.09.94) (Family: none)	1-36

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 September, 2000 (05.09.00)

Date of mailing of the international search report  
12 September, 2000 (12.09.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 4/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 4/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
日本国公開実用新案公報 1971-1999  
日本国登録実用新案公報 1994-1999  
日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-269897, A (三菱重工業株式会社), 27. 9 月. 1994 (27. 09. 94) (ファミリーなし)	1-36

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 09. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区蔵が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 TH283	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04533	国際出願日 (日.月.年) 07.07.00	優先日 (日.月.年) 09.07.99
出願人(氏名又は名称) 大豊工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 5 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 4/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 4/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-269897, A (三菱重工業株式会社), 27. 9 月. 1994 (27. 09. 94) (ファミリーなし)	1-36

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 09. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C 4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C 4/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-269897, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 27 September, 1994 (27.09.94) (Family: none)	1-36

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 September, 2000 (05.09.00)

Date of mailing of the international search report  
12 September, 2000 (12.09.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**